PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-258818

(43)Date of publication of application: 19.10.1990

(51)Int.CI.

CO8F297/04

(21)Application number: 01-335128

(22)Date of filing:

26.12.1989

(71)Applicant:

NIPPON ZEON CO LTD

(72)Inventor:

KITAHARA SHIZUO

NAGATA NOBUO

(30)Priority

Priority number: 63332303

Priority date: 28.12.1988

Priority country: JP

(54) CROSSLINKED SHAPE MEMORIZING BLOCK COPOLYMER, USAGE THEREOF AND SHAPE MEMORIZING MOLDED BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject crosslinked copolymer, having a lower dissociation temperature in thermally reversible crosslinking than the glass transition temperature and the specific glass transition temperature and excellent in shape recoverableness, etc., by thermally and reversibly crosslinking a block copolymer of an aromatic vinyl monomer and a conjugated diene-based monomer.

CONSTITUTION: The objective crosslinked copolymer, obtained by copolymerizing an aromatic vinyl monomer with a conjugated diene-based monomer and thermally reversibly crosslinking the resultant copolymer (e.g. crosslinking the copolymer with a crosslinking agent having a thermally reversible atomic group) and having a higher dissociation temperature in the thermally reversible crosslinking than the glass transition temperature and 70-140° C glass transition temperature. The above-mentioned crosslinked copolymer is then molded at a temperature above the glass transition temperature to provide a molded body memorizing the shape in molding. The obtained molded body is subsequently deformed into a desired shape at a temperature below the glass transition temperature and then cooled to a temperature below the dissociation transition temperature to fix the deformation. If the resultant molded body, as necessary, is heated to a temperature below the glass transition temperature and above the dissociation transition temperature, the shape is recovered into that in the molding.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑲ 日本国特許庁(JP)

1D 特許出願公開

四公開特許公報(A)

平2-258818

Int. Cl. 3

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成2年(1990)10月19日

C 08 F 297/04

MRE

7142-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全1頁)

❷発明の名称

形状記憶性ブロツク共重合体架橋体及びその使用法並びに形状記憶

成形体

②特 頭 平1-335128

@出 願 平1(1989)12月26日

優先権主張

@発明者 北原

静夫

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株

式会社研究開発センター内

@発明者 永田

伸夫

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株・

式会社研究開発センター内

加出 顧 人 日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明 和 音

1.発明の名称

形状記憶性ブロック共憲合体契積体及びその 使用法並びに形状記憶成形体

2.特許請求の範囲

- 1. 芳香族ビニル単位体と共役ジエン系単位体とのブロック共立合体を基体医合体とし、数基体医合体を無可逆的に架構させて待られる架構体であって、数架構体の解離血合体のガラス転移温度が数架構体に含有される無可逆的架構の解離温度より高く、かつ、数ガラス転移温度が70℃ないし140℃の範囲にあることを特徴とする形状記憶性ブロック共宜合体架積体。
- 2. 研究項1の形状記憶性プロック共取合体架 格体を検契機体の研除取合体のガラス転移温 取以上の温度で成形することにより放成形時 の形状を記憶した成形体とし、 拡成形体に前 記ガラス転移温度未満の温度で任意の変形を 与えたのち、数架機体に合有される馬可逆的

架構の所建造度以下の温度に冷却することによって数姿形を固定し、更に前むガラス転移造成未満で、かつ、前む解離温度を超える幅 題の所要温度に加熱することによって数姿形の固定を解除して、成形時に記憶している形状に回復させる形状記憶性ブロック共近合体 製精体の使用法。

3. 前求項1の形状記憶性プロック共重合体架 格体を鼓架機体の解離重合体のガラス転移過 度以上の温度で成形することにより得た形状 記憶成形体。

3.発明の群組な説明

(童菜上の利用分野)

本発明は、形状記憶性を有するブロック共進合体型格体及びその使用法並びに形状記憶成形体に 関し、更に辞しくは、成形加工性及び形状回似性 に優れ、繰り返し形状記憶付与が可能な形状記憶 性ブロック共成合体架橋体及びその使用法並びに 形状記憶成形体に関する。

(従来の技術)

形状記憶成形体は、その形状の虫虫では姿容、 組立、 四送等の作業が困難な場合に変形を与えて その取扱が容易になるようにし、 かつ、 装着等の 作業が終了した後で元の形状に回復して本来の目 的とする機能を発揮させることができる成形体で あって、 各種の工業的用途を有している。 また、 形状記憶成形体は、変形した成形体を元の状態に 四位させること自体を目的とする例えば玩具など の用途にも用いられる。

このような形状記憶成形体として、例えばポリノルポルネン系ポリマー成形体(特別昭59~53528)、ポリカプロラクトンを用いた突換成形体(特別昭59~11315)、結晶性ジンス系規構成形体(特別昭82~192440)、マス規構成形体(特別昭82~192440)、マロとアクリル股関連体ポリマーとの協合物がある三次元綱目構造体(特別 でんしん ひんこう は成形加工性、形状回復 政政は成形体の たい サイクル使用 等の 点で 実用上必ずしも 強足できるものではない。

本発明において、 基体重合体、 解離重合体又は 変性基体重合体についてガラス転移温度というと きは、 これらの重合体中に含まれる芳智族ビニル 重合体部分のガラス転移温度を除味する。

本発明の形状記憶性ブロック共産合体架相体の 合成に使用される基体底合体は、 芳等族ビニル単 意体と共役ジエン系単量体とのブロック共産合体 である。 この共産合体の合政に用いる芳等族ビニ ル単量体は共役ジエン系単量体とブロック共産合 (発明が解決しようとする踝脛)

本発明者らは、成形加工性及び形状回復性に優れ、 続り返し形状に依付与が可能な形状に依依 体を得るべく概念検討を登ねた結果、 特定のブロック共宜合体契格体を用いれば前配目的が違成されることを見出し、この知見に払いて本発明を完成するに至った。

(鍵題を解決するための手段)

可能なものであれば特に限定されず、その具体例 としては、スチレン、α-メチルスチレン、2-メチ ルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジメチルス チレン、2,6-ジメチルスチレン、ピニルナフタレ ン、イソプロペニルナフタレン等を示すことがで きる。また、共役ジエン系単位体としてはブタジ エン、イソプレン、ピペリレン、フェニルブタジ エン、1,4-ジフェニルブタジエン、2,3・ジメチル ブタジエン答を例示することができる。 これらの 芳智族ビニル単位体或は共役ジエン系単点体は、 それぞれ一種類のみを用いても、二種類以上を俳 用してもよい。 これらの単粒体から合成されるブ ロック共革合体は、ジブロック共連合体でもトリ ブロック以上のマルチブロック共政合体でもよく. また、直気状のブロック共低合体でも各種カップ リング剤を用いて又は用いないで持られる分岐状 成は放射状のプロック共低合体であつてもよい。 更に、これらのブロック共食合体を部分的に水粉 化したものでもよい。

これらのプロック共准合体の分子位は特に初限

特間平2-258818 (3)

されないが、通常、共宜合体の分子量が3万~80万、好ましくは5万~50万、劳替族ピニル 気合体部分の分子量が3千~30万、好ましくは 5千~20万のものが使用される。また、これら のブロック共重合体における芳香族ピニル重合体 部分と共役ジェン系重合体部分との比率も特に限 定されない。

本発明においては、上記プロック共成合体のうち、ガラス転移温度が70℃ないし140℃のものが使用される。無可逆的契格可能な原子団としてイオン契格器を用いるときは、それによってわられる無可逆的契格の解離温度との関係から、ガラス転移温度が80℃以上のものが好ましい。

本発明の形状配位性プロック共成合体架構体は、 上記33体低合体を無可逆的製物可能な原子団により製材させることによって得られる無可逆的製物 体である。本発明において、無可逆的製機とは無 可逆的に結合・
解歴可能な製術をいう。

本発明において無可逆的契約可能な原子団とは、 基体返合体中に、無可逆的契約可能な原子団を専

逆的契相可能な原子団を有する契格剤で契格する 方法、基体度合体と変性基体度合体とを変性基体 重合体中の無可逆的契格可能な原子団によって或 は更に無可逆的契格可能な原子団を有する契格剤 を介在させて契柄する方法、変性基体重合体を変 性基体重合体中の無可逆的契格可能な原子団によ って或は更に無可逆的契格可能な原子団をよ って或は更に無可逆的契格可能な原子団をよ 契格剤を介在させて契格する方法等を示すことが できる。

び体践合体又は変性が体致合体の無可逆的契格 反応は、必要に応じて上記契格剤の存在下で、これらを均一に混合することによって容易に起こる。 これらの反応は主として溶液中或は固相中で行な われるが、特に限定されるものではない。

本売町の形状記憶性プロック共立合体製器体は、 放製機体に含有される熱可逆的製器の解離器度以 上に加熱することにより所懸させることができる。 このときに生成する立合体を、本売明において所 対立合体という。解験社合体はその生成の過程か ら明らかなように、お体型合体又は変性お体化合 入した基体蛋合体(本見明において、変性基体蛋合体という。)中に、又は契照剤として他の化合物を併用する場合における当該他の化合物中に、それぞれ、含有される他の似乎因と反応して無可逆的契付を形成することのできる原子団をいう。 本見明において原子団とは、原子、基及び分子をいい、これらは電気的に中性のものであってもイオンであってもよい。

馬可逆的製物可能な原子団は変性基体返合体に含まれていてもよく、製物剤として併用される化合物に含まれていてもよい。 遊性基体重合体の合成には従来公知の方法が適用でき、特に制限されない。

また、熱可逆的契格可能な原子団は同様の原子 団間で契格するものであっても、 異母の無可逆的 契格可能な原子団と契格するものであってもよく、 更に、 例えば金属塩等のごとき他の化合物を契格 剤として俳用して契格するものであっても単独で 使用するものであってもよい。

具体的な架構方法としては、基体血合体を熱可

体と同一の構造を有する。ところで、変性が体系合体のガラス転移温度は、熱可逆的契格が基体重合体の共校ジェン系重合体部分に導入され、しかもその量が少ないために基体重合体のガラス転移温度と同じである。従って、解離重合体のガラス転移温度は基体宣合体のそれと同じであり、70℃ないし140℃の範囲にある。

本見明において、 無可逆的契相の所離過度は解離組合体のガラス転移過度より低ければよいが、 実用的には、 解離過度は解離低合体のガラス転移 過度より10で以上低いことが好ましい。

本死明において使用される無可逆的契格可能な 原子四の種類及び量は、解離食合体のガラス転移 過度と無可逆的契格の解離過度とが上述の関係を 為足するように遺定される。無可逆的契格可能な 原子団の危は、過常、抜体重合体の10重点%以 下、好ましくは5重量%以下であるが、その最適 並は抜体食合体を構成する単量体の種類及び組成、 延体取合体の分子量、額無可逆的契格可能な原子 団の種類、併用される架格用の種類及び危úびに 所望の形状記憶性に応じて実験により適宜決定すればよい。本発明の形状記憶性ブロック共食合化 製物体に含まれる無可逆的製物の数は基体重合体 1分子当り少なくとも2個以上必要であるが、本 発明の目的を損なわない限り、熱可逆的架格を1. 個しか有さない基体度合体が含まれていてもよい。

本発明において用い得る熱可逆的契格可能な原 子団として以下のような具体例を示すことができ るが、これらに限定されない。

無可逆的契柄を行なう原子のの第1の例はイオン契格なである。イオン契格なはこれとの間でイオン契格を形成する契格所と併用されて無可逆的 契格を形成する。この無可逆的契格の解離温度は 一般に70~100℃である。

イオン契格基の代表例はカルボキシル基である。 カルボキシル基は無水マレイン酸やチオグリコー ル酸をラジカルの存在下で付加させる方法。 或は ヒドロキサミルクロリド酸(その例として、

 $HOOC \langle \rangle CC$ = NOH.

HOOC(CH,)。CCI=NOHを示すことがで

ニリンを反応させる方法が知られている。このような第三級アミノ斯と組み合わせる架積所としては、1,10-ジクロロデカン、1,12-ジクロロドデカン、1,16-ジクロロヘキサデカン、1,18-ジクロロオクタデカン等のジハロゲン化合物が一般に使用される。

 きる。)を反応させる方法などの公知の反応により 容易に決刑一段第二取結合に導入することができ る。 カルポキシル基と組み合わせる契格剤はカル ポキシル基とイオン架構を生成するものであれば 料限はないが、多価企図機化物や脂肪酸の企匠短 が一般に使用される。

類似のイオン製格を形成するイオン製格はとして、 エチルチオグリコレートを示すことができる。 このははメルカプト酢酸エチルを過酸化物により 皮素-皮漿二肌結合に付加させて得られる

-SCH *COOC * H * の構造を有するものであるが、これに架材剤として水酸化カルシウムを添加するとエステル器の加水分解によってカルボキシル器が生成して同時にイオン架材が形成される。

カルポキシル族に代えてスルホン酸族を用いて も阿娘にイオン製器を形成することができる。

イオン銀橋基の軍3の具体例として第三級アミノ基を示すことができる。 炭素一炭素二重結合への第三級アミノ基導入方法としては、 無水マレイン間モノアルキルアミドやニトロソジアルキルア

四保から成形時の揮散の少ない高沸点の、 好生し くは200℃以上の沸点を有するものが有利である。

無可逆的架構を行なう原子団の第3の例は塩化ニトロシルである。この化合物は炭染ー炭染二所結合に容器に付加し、下式[I]に示す結合・切断の可逆反応をする無可逆的契格を形成する。この無可逆的架構の解離温度は一般に70~160℃である。

また、三酸化二窒素を用いても同様にニトロソ なを導入することができ、同様の無可逆的契係を 形成することができる。

本発明の形状配位成形体は、本発明の形状配位 性プロック共正合体製物体を、例えばオープンロール、パンパリーミキサー、ニーダー等で混合した故、抑出成形、対出成形、プレス成形等の方法 により、その所盤食合体のガラス転移温度以上の 温度で成形することによって得られる。 成形体の 形態は特に限定されない。

本発明の形状記憶成形体を製造する際に、本発明の効果を抵なわない限りにおいて、他のゴム (天然ゴムやシス-1,4・ポリイソプレンゴム、ポリプタジエンゴム、エチレンープロピレン共返合ゴム 支はブチルゴム等の合成ゴム)を添加してもよい。更に必要に応じて充填剤、ゴム制強剤、ゴム 軟化剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外核吸収剤、燃料、染料、粘剤付与樹脂その他の配合剤を添加することができる。本発明の形状記憶性ブロック共取合体契機体の使用法について説明する。

本発明の形状記憶性ブロック共近合体架橋体を、 弦架橋体の解離低合体のガラス転移温度以上の温 度で成形することにより成形時の形状を記憶した 成形体とする。成形の方法は特に関定されるもの ではなく、従来公知の各種成形法を採用すること ができる。

状回性温度)に加熱することによって変形の固定を解除して、成形時に記憶している形状に回復させる。 形状回復温度が高いほど形状回復は連いが、前記ガラス転移温度以上の温度では形状に関する記憶の一部又は全部が失われてしまう。 加熱の手及も特に限定されず。 成形時と同様の各種方法を採用することができる。

本発明の形状記憶成形体は、形状回復温度が形状記憶性プロック共進合体架積体の解離低合体のガラス転移温度以下で比較的低く温水器度で容易に形状回復が可能である。

本発明の形状記憶成形体は繰り返し再使用が可能である。即ち、一旦成形を行なってある形状を配位させた後でも、これを再び無難無合体のガラス転移程度以上に加無すれば、既に付与されている形状記憶が消失するので、この状態から改めて上記のように形状記憶付与を行なって新たな用途を持つ新たな形状の成形体を持ることができる。(発明の効果)

かくして本苑明によれば、成形加工作及び形状

この形状を配佐した成形体を的配ガラス転移温度未満の温度で任意の方法で任意の形状に変形する。このときの温度(変形温度)は、好ましくは
数型操体に含有される無可逆的契模の所燃温度より10で以上高い温度であるが、更に低い温度である。変形の与え方に特に
関限はなく、成形体の形状や内容等に応じて成形体を変形させるい温度が開気下(例えば、加熱な体中、水流気中等)に置き、流過なる4、装置を用いて或は飛手で行なえばよい。

次に、変形された成形体を、その形状を維持したまま、前記解釋温度以下の為度に冷却することによってその変形を固定する。なお、変形温度が前記解釋温度以下のときは変形固定も同時に行なわれるので改めて固定操作を行なう必要はない。変形固定の手段としては、冷水、冷溶媒、冷風等の冷却媒体中に投入する方法を例示することができるが、これらの方法に限定されない。

この変形が固定された成形体を前記解離過度を 超え、前記ガラス転移温度未満の範囲の温度(形

回復性に優れ、扱り返し形状記憶付与が可能で、 しかも比較的低い形状回復温度を有する形状記憶 性プロック共低合体架橋体を得ることができる。 この形状記憶性ブロック共産合体契係体は、 形状 を記憶させた後、任意の形状に変形し、この変形 を固定し、必要に応じて元の形状に回復させるこ とができる。本苑明の形状記憶性プロック共取合 体架構体は、 各種成形法により所望の形状を配位 した種々の形態の成形体とすることができる。 こ れらの成形体は、その形状の虫虫では姿容、細立、 撤退等の困难な場合に、 取り扱いが容易になるよ うに形状を変え、装力、組立、限送等を行なつた 後に、所定の形状に回貨させて、本来の目的とす る雄館を姫仰させることができる。 このような特 性を利用した本発明の形状配切成形体の川途とし ては、パイプや電線等の接合部の接合材やシール 材、パイプや棒状物体の内外部ラミネート材、ス プリント材、 各種固定材、 何季吸収材等がある。 また、木張明の形状記憶成形体は、 変形させた成 形体を元の状態に回収させることに主眼をおいた

特間平2-258818 (6)

用途にも使用することができる。このような川途の例には玩具用部材、教材、数時品等がある。また、これらの用途において、形状を完全に回復させることは必ずしも必要ではなく、形状四世をしようとする成形体の性質を利用してこれに物品を把持させたり、成はこれで物品内の空間を密封させたりする用途に使用することもできる。

(実施例)

以下に、実施例を弥げて本発明を更に具体的に 説明する。なお、実施例中の部及び%は、特に所 りのないかぎり、食益基準である。

各実施例において、 重合体の分子良は、テトラヒドロブランをキャリアーとする高速液体クロマトグラフィーにより求めたポリスチレン換算重点 平均分子放である。また、 無可逆的契約の解除温度はセイコー電子側辺TWA-SS100型熱応力延迟定数配を切いて、 ガラス転移温度は示效定 立然良計(DSC)によって、 良米 - 良 新二瓜結合の水素化率はヨウ素値法によって、 それぞれ、 剤定した。

たのち窓辺に冷却して、直径5 mm、 及さ20 mmの 円柱状の形状記憶成形体を得た。 90 Cの熱水中でこの成形体の両輪をベンチで挟んで及さが約30 mmになるように引き伸ばし、この状態で密温に及したところ、引き伸ばされた状態のまを形成が固定された。この引き伸ばされた成形体を再成90 Cの無水中に及流したところ、元の形状に同復し、回復率は94%であった。但し、回復平は((形状回復後の長さ一変形固定時の長さ))×100により求めた。

尖庭例 2

α・メチルスチレンーイソプレンーα・メチルスチレンでのク共立合体 (α・メチルスチレンな69%、分子点15万、ガラス転移当収110℃)とスルホン股話を含むヒドロキサミルクロリド(HO・S ← CCI=NOH)とを特公昭47-25712号の方法に地じて反応させて、共正合体にイソオキサソリン母を介して共正合体100 を当り0.81 gのスルホン股話を購入した。この

なお、各契属例において使用しているブロック 非武合体は、常法に従って、炭化水沟溶媒中で有 機リチウム系血合開始剤を担いて、使用する芳介 族ピニル単量体の半量を虫ず血合した後、 非役ジ エン系単量体の全量を投入して血合を雑穀し、 更 に芳介族ピニル単量体の残量を添加して重合を完 精させることによって得たものである。

灾施例1

スチレンーブタジエンースチレンブロック北派合体(スチレン最82%、分子於25万、ガラス 数移温度98℃)に、英国特許第1332050分の方法に関じて無水マレイン散を付加して、 カルボキシル基を非低合体100g当り 0.45g 有する共取合体を得た。この共配合体100部及び延知業3部を6インチロールで掲録してシート状の、熱可逆的製術を有するブロック非低金度は 85℃、 防難血合体のガラス転移温度は98℃であった。このシートを企型に仕込み、 成形温度 120℃、 成形圧力60㎏/cm²で10分間保持し

要性基体重合体100部及び亜鉛能5部を6インチロールで指揮してシート状の、熱可逆的契格を存するプロック共重合体契格体を投た。その無可逆的契格の解離温度は95℃、解離血合体のガラスを投資したのがあった。 前記シートを金型に仕込み、成形温度130℃、成形圧力100㎏/m²で15分間保持したのち盆に冷却して、低さ0.3mm、超30mm、及さ150mmのシート状形状配像成形体を得た。 この成形体を100での熱水中で直接5mmの軟を収り、この状態で変出に戻したところ、そのままのロール状物が持ちれた。このロール状の成形体を再取100℃の熱水中に遅いたところ、完全に元のシート状に回激水中に置いたところ、完全に元のシート状に回激水中に置いたところ、完全に元のシート状に回機した。

火施例3

スチレンーイソプレン-スチレンブロック共立 合体 (スチレン点 6 6 %、分子点 1.5万、ガラ ス版移為収 8 8 ℃) に、G.T.Knight 6 (Tetrahedron, 27,6201(1971))の方法に取じてニ トロソジメチルアニリンを反応させて共派合体中

持開平2-258818(7)

の皮索・皮索二重結合1個当り 0.03個のジメ チルアミノ茲を有する共重合体を得た。 この共重 合体100卸及びジクロロドデカン5節を6イン チロールで講練してシート状の、 熱可逆的架倒を 有するプロック共立合体契柄体を作奠した。 その 熱可逆的架構の豚雞温度は75℃、 解離低合体の ガラス収移温度は88℃であった。 このシートを 金型に仕込み、成形温度120℃、成形圧力60 kg/com²で10分間保持したのち窓温に冷却して。 形状記憶成形体として内径30mm、 内瓜直径2mm の〇リングを得た。この〇リングを80℃の濃風 中で8の字型にねじ曲げ、この状態のまま25℃ の水に浸したところ、 ねじ曲げた状態のままで形 状が固定された。 このねじ曲げられた〇リングを 移成80℃の盗風中に放置したところ、 完全に元 の形状に固似した。

实施例4

実施例2で得られた形状回復後のシートを、金型に仕込み、成形温度130℃、成形圧力100kg/om²で15分間保持したのち素温に冷却して、

直接5m. 長さ20mの円柱状の形状な地以形体を得た。100℃の無水中でこの灰形体の両端をペンチで挟んで長さが約30mになるように引き伸ばし、この状態で変温に戻したところ。引き伸ばされた状態のまま形状が固定された。この引き、伸ばされた成形体を再度100℃の熱水中に設派したところ、元の形状に回復し、実施例1と同様の式によって求めた回復率は95%であった。

以上の各実施例の結果から、本語明の形状配位 性プロック重合体架構体及びこれから持られる形 状配位成形体が、良好な成形加工性及び形状回復 性を示し、比較的低い形状回復温度を有し、 独り 返して形状配位付与が可能なことが分かる。

特許出顧人 日本ゼオン株式会社